



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑩ Numéro de publication:

0 223 719  
A1

②

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

㉑ Numéro de dépôt: 86420249.4

㉓ Int. Cl.<sup>4</sup>: A 01 N 57/12  
//(A01N57/12,43:40)

㉒ Date de dépôt: 14.10.86

㉔ Priorité: 14.10.85 FR 8515374

㉕ Demandeur: RHONE-POULENC AGROCHIMIE  
14-20, rue Pierre Balotz  
F-69009 Lyon (FR)

㉖ Date de publication de la demande:  
27.05.87 Bulletin 87/22

㉗ Inventeur: Merindol, Beatrice  
4 Clos des Coquilles  
F-69340 Francheville le Haut (FR)

㉘ Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

㉙ Mandataire: Chrétien, François et al  
RHONE-POULENC AGROCHIMIE BP 9163  
F-69263 Lyon Cedex 09 (FR)

㉚ Composition fongicide à base d'un dérivé de l'acide phosphoreux.

㉛ - Composition fongicide.

- Elle contient comme matière active un mélange d'un dérivé  
de l'acide phosphoreux et de pyroxyfur.  
- Composition utilisable pour la protection des plantes.

EP 0 223 719 A1

Bundesdruckerei Berlin

BEST AVAILABLE COPY

**Description****COMPOSITION FONGICIDE A BASE D'UN DERIVE DE L'ACIDE PHOSPHOREUX**

La présente invention concerne des compositions fongicides pour la protection des plantes contre les maladies fongiques ainsi qu'un procédé de traitement des plantes contre les maladies fongiques par application de deux matières actives associées, un dérivé de l'acide phosphoreux et le pyroxyfur.

Le Phoséthyl-A1, nom commun pour le tris (O éthyl) phosphonate d'aluminium ou éthyl phosphite d'aluminium est connu pour ses propriétés fongicides systémiques, notamment contre les phycomycètes, notamment Phytophthora sp et Plasmopora viticola.

Le pyroxyfur nom commun pour la 2-chloro-6-(2-furanylmethoxy)-4-(trichlorométhyl)-pyridine est connue pour ses propriétés fongicides contre des champignons du sol, notamment certains Phytophthora.

Cependant son action sur d'autres champignons importants comme fusarium sp et certains pythiums n'est pas suffisante pour avoir une large application en traitement de semences.

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'on pourrait obtenir une bonne protection des plantes contre les maladies fongiques en associant le pyroxyfur avec un dérivé de l'acide phosphoreux et notamment le phoséthyl-A1 pourtant pratiquement sans action sur les champignons du sol responsables des maladies des semences.

Par dérivé de l'acide phosphoreux (Composé A) on entend l'acide phosphoreux, et les acides alcoyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) phosphoreux et les sels alcalins alcalino terreux et d'aluminium de ces acides.

La présente invention a donc pour objet des compositions fongicides pour la protection des plantes contre les maladies fongiques caractérisées en ce qu'elles contiennent un mélange d'un dérivé de l'acide phosphoreux tel que défini ci-dessus et de pyroxyfur. Bien que le rapport pondéral, dans ce mélange des deux matières actives puisse varier dans une large limite, notamment selon la nature et la virulence du champignon à contrôler, il sera généralement compris entre 0.01 et 200000 parties de dérivé de l'acide phosphoreux par partie de pyroxyfur.

Comme exemples de dérivé de l'acide phosphoreux, on peut citer l'acide phosphoreux, ses sels neutres ou acides alcalin ou alcalino-terreux, et les éthyl phosphites alcalins, alcalino-terreux et d'aluminium.

L'invention concerne également un procédé de traitement des plantes contre les maladies fongiques qui consiste à appliquer une association d'un dérivé phosphite tel que défini ci-dessus et de pyroxyfur. Cette application peut se faire de manière simultanée (sous forme de composition prête à l'emploi ou de mélange extemporé) ou successive.

Les exemples suivants illustrent les propriétés synergiques de l'association selon l'invention.

**Example 1 - Test in vitro sur Pythium arrhenomanes**

Dans une série de boîtes de Pétri stérilisées à l'autoclave à 120°C, on introduit, en surfusion, un milieu nutritif Sabouraud (Biomérieux) de pH = 5,6, contenant 15g/l de gélose, 40g/l de glucose, 10g/l de peptone et qsp d'eau, à raison de 20 ml par boîte.

Au cours du remplissage, on injecte dans le milieu en surfusion, une solution, acétonique de la matière active (le phoséthyl-A1, le pyroxyfur seuls ou en mélange) pour obtenir la concentration désirée.

On prend comme témoins, des boîtes de Pétri analogues aux précédentes remplies comme indiqué ci-dessus, sauf que le milieu nutritif ne contient pas de matière active.

Au bout de 24 heures, chaque boîte estensemencée par dépôt d'un fragment cylindrique de mycélium provenant d'une culture précédente du même champignon.

Les boîtes sont conservées 5 jours à 22°C + 2 et on compare la croissance du champignon dans les boîtes contenant la ou les matières actives à tester, à celle du même champignon dans les boîtes témoins.

Dans ces conditions, le pourcentage d'inhibition se calcule selon la formule suivante:

$$I = \frac{T - TT}{T - d} \times 100$$

dans laquelle:

I est le pourcentage d'inhibition.

T est le diamètre moyen, en mm, du développement mycélien dans la boîte témoin,

TT est le diamètre moyen, en mm, du développement mycélien dans la boîte traitée, et

d est le diamètre du fragment mycélien déposé au début de l'essai.

Dans ces conditions, on obtient les résultats consignés dans le tableau suivant, sous forme des pourcentages d'inhibition réel I<sub>r</sub>, en comparaison avec des pourcentages d'inhibition théorique attendus I<sub>c</sub> des mélanges des deux matières actives constituant le mélange, pourcentages obtenus à partir des pourcentages d'inhibition I<sub>A</sub> et I<sub>B</sub> de chacune des matières actives constitutives du mélange selon la formule de Limpel

$$I_c = I_A + I_B - \frac{I_A I_B}{100}$$

5

TABLEAU I% d'inhibition sur Pythium arrhenomanes

10

## PYROXYFUR

Dose de matière active en mg/l	0,1	0,03	0,01	0,003	0
P	100	100	75	69	
H	600	/	/	/	58
O	/ 90	/ 62	/ 58	/ 58	
S	100	84	56	57	
E	/	/	/	/	
T	300	84	41	34	34
H	/ 97	/ 50	/ 28	/ 23	
Y	/	/	/	/	
L	150	76	12	1	1
A	/ 76	/ 28	/ 2	/ 0	
I	75	/ 76	/ 11	/ 0	0
	0	76	11	0	témoin non traité

15

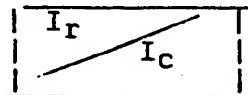
20

25

30

35

40



Ce tableau montre clairement que pour une large gamme du rapport pondéral

45

Phoséthyl Al  
Pyroxyfur

le mélange a des propriétés nettement synergiques sur le champignon.

50

Exemple 2 - Test in vitro sur *Fusarium roseum*

En opérant comme à l'exemple précédent mais sur le champignon ci-dessus, on obtient les résultats suivants consignés dans le tableau II.

55

60

65

TABLEAU II  
% d'inhibition sur Fusarium roseum

5

10

15

20

25

30

		PYROXYFUR					
Dose de matière active en mg/l		1500	1000	750	450	0	
P	1000	83	80	78	44		
H		51	47			38	
O	450	75	53	53	45		
S		51	47	46		38	
E	300	47	38	26	19		
T		21	14	14		0	
H	150	33	27	18	12		
Y		21	14	14		0	
L					12		
A						0	
I							témoin non traité
	0	21	14	14	12		

Ce tableau montre clairement, pour un champignon différent de celui de l'exemple 1, pour une large gamme de valeurs du rapport pondéral

35

### Phoséthyl A1 Pyroxyfur

40

#### Exemple 3 : Test in vivo sur Pythium

Des semences d'arachides (variété Florunner) sont recouvertes, par traitement pendant deux minutes dans un mélangeur rotatif, avec une poudre de traitement fongicide de manière à apporter respectivement :

- 3,3 g/kg de semences de phoséthyl-A1
- 0,66 g/kg de semences de pyroxyfur
- un mélange de 3,3 g de phoséthyl A1 et 0,66 g de pyroxyfur par kg de semences.

Les semences traitées sont immédiatement après semées dans des terrines de sol préalablement stérilisé et infesté par du Pythium de l'arachide.

45

On effectue le relevé au bout de 10 jours après le traitement en observant le pourcentage de pousses ayant levées par rapport au nombre de graines semées, et en rapportant le résultat au pousses du témoin ayant levées pour obtenir le coefficient d'efficacité ou de protection d'Abbott K.

Dans ces conditions on obtient les résultats rassemblés dans le tableau suivant :

55

60

65

matière active	dose m. a. g/kg	% plants levés	K %	
sans (témoins)	-	1,1	-	
Phoséthyl-Al	3,3	32,2	31	5
Pyroxyfur	0,66	17,8	17	
Phoséthyl-Al	3,3	74,5	74	10
+ Pyroxyfur	+ 0,66			
=====	=====	=====	=====	
Phoséthyl-Al	3,3	32,2	31	15
Pyroxyfur	1,1	18,9	18	
Phoséthyl-Al	3,3	65,6	65	
+ Pyroxyfur	+ 1,1			20

La présente invention a également pour objet les compositions antifongiques contenant comme matière active une association antifongique décrite précédemment, ainsi qu'un support inerte et/ou un agent tensioactif, et éventuellement une ou plusieurs autres matières actives antifongiques appropriées. Généralement ces compositions comprennent de 0,001 à 95 % en poids de l'association de matières actives et de 0,1 à 20 % en poids d'agent tensioactif.

Elles sont préparées selon un procédé également compris dans le cadre de l'invention qui consiste à mélanger les divers ingrédients puis à les transformer en un mélange utilisable en agriculture.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle l'association de matières actives est mélangée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment pour la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, craies, résines, cires, engrains solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures, aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques ; des sels d'acides lignosulfoniques ; des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques ; des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses ou sur des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols ou des alkylarylphténols) ; des sels d'esters d'acides sulfosucciniques ; des dérivés de la taurine (notamment des alkytaurates) ; des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable surtout lorsque le support inerte n'est pas soluble dans l'eau, et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Les compositions utilisées dans l'invention peuvent être sous des formes diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en matières actives pouvant aller jusqu'à 100 %).

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes et les granulés dispersibles dans l'eau.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de l'association de matières actives, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,001 à 20 % de l'association des matières actives. En plus de l'association de matières actives du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir un co-solvant et, quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensioactifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs.

A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les feuilles.

Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de l'association de matières actives, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration des biocides et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble; certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de l'association de matières actives, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimoultants, colorants, etc...

5 A titre d'exemple voici la composition de plusieurs poudres mouillables selon l'invention (exemples 4 à 8) :

Poudre mouillable à 10 %

- matière active : association : Phoséthyl-A1/pyroxyfur dans un rapport pondéral 0,1 : 1 10 %
- 10 - agent mouillant : alcool synthétique oxo en C<sub>13</sub>, de type ramifié, éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène 0,75 %
- agent dispersant : lignosulfonate de calcium neutre 12 %
- charge inerte : carbonate de calcium q.s.p. 100 %

Poudre mouillable à 50 %

- 15 - matière active : association : Phoséthyl-A1/pyroxyfur dans un rapport pondéral 3000 : 1 50 %
- agent mouillant : alcool gras polyéthoxylé 2,5 %
- agent dispersant : polyarylphénol polyéthoxylé 5 %
- support inerte : craie 42,5 %

20 Poudre mouillable à 75 %

- matière active : association : Phoséthyl-A1/pyroxyfur dans un rapport pondéral 2000 : 1 75 %
- agent mouillant 1,5 %
- agent dispersant 8 %
- charge inerte : carbonate de calcium q.s.p. 100 %

25 Poudre mouillable à 90 %

- matière active : association : Phoséthyl-A1/pyroxyfur dans un rapport pondéral 6000 : 1 90 %
- agent mouillant : alcool gras polyéthoxylé 4 %
- agent dispersant polyarylphénol polyéthoxylé 6 %

30 Pour obtenir ces poudres mouillables ou poudres à pulvériser, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses : on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et cette suspension est utilisable très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

35 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les compositions selon l'invention peuvent être constituées pour partie ou en totalité par des granulés dispersibles dans l'eau. Ces granulés ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 microns et de préférence entre 300 et 1500 microns.

Leur teneur en matière active est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 40 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale et de préférence organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple, le kaolin ou la bentonite. Elle est alors accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20% en poids du granulé), dont plus de la moitié est avantageusement constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un poly(naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux) ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl-naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

Le granulé peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc.). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus.

Selon un mode de réalisation de l'invention chacune des deux matières actives peut être formulée sous la forme de granulés et ces granulés mélangés dans les proportions appropriées, de manière à obtenir des compositions appropriées.

Les composés de formule A et/or le pyroxyfur peuvent encore être utilisés sous forme de poudres pour poudrage : on peut ainsi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Les compositions selon l'invention sont habituellement préparées dans une première opération par mélange des divers ingrédients, de manière à obtenir une composition concentrée que l'on dilue ensuite par de l'eau pour obtenir la concentration voulue de chacune des matières actives. Ces compositions peuvent être

préparées aussi par mélange extemporané, juste avant emploi d'une composition antifongique à base de Phoséthyl-A1 avec une composition à base de pyroxyfur. Ces divers modes de mise en oeuvre des compositions selon l'invention sont également compris dans le cadre de l'invention.

La présente invention a enfin pour objet un procédé de la lutte contre les maladies fongiques des plantes tout particulièrement les graminées et légumineuses. 5

Ce procédé consiste à appliquer sur lesdites plantes, en mélange ou séparément, une quantité efficace, sous l'aspect antifongique, d'une association de matières actives décrite précédemment. Par "quantité efficace" on entend une quantité suffisante pour contrôler de façon satisfaisante la maladie, sans entraîner de dégradation pour la plante traitée.

La dose de chacune des matières actives à utiliser dans ces traitements peut varier dans de grandes limites selon le type de culture, et l'effet recherché. 10

Avantageusement :

- le dérivé de l'acide phosphoreux est appliqué à raison de 50 à 2000 g/ha,
- le pyroxyfur est appliqué à raison de 0,001 à 2000 g/ha .

Ces traitements sont habituellement effectués au moyen de bouillies diluées, appliquées sur les cultures à raison de 800 à 1200 l/ha et contenant l'association de matières actives à une concentration telle qu'on obtienne les doses/ha désirées. Ils peuvent cependant être effectués aussi en utilisant des bouillies plus concentrées, ou plus diluées, sans sortir du cadre de l'invention. 15

Dans le cas d'une application simultanée des deux matières actives, il est avantageux d'utiliser des compositions prêtes à l'emploi contenant l'association des matières actives décrites plus haut. On peut également mettre en oeuvre le procédé de l'invention en utilisant des compositions contenant chacune des matières actives à associer et en mélangeant ces compositions de façon extemporanée, juste avant application sur les plantes. 20

On peut enfin mettre en oeuvre le procédé selon l'invention en traitant les cultures à protéger successivement par l'une puis par l'autre des deux matières actives de manière à former *in situ* sur la plante l'association de matières actives selon l'invention. On comprendra que ces divers modes de mise en oeuvre de l'invention sont également compris dans le cadre de la présente demande. 25

Le procédé de traitement selon l'invention convient tout particulièrement pour la protection des cultures de céréales, riz, maïs, arachide, coton, contre les maladies fongiques de ces cultures telles que Pythium sp., Fusarium sp. 30

## Revendications

- 1) - Composition fungicide pour la protection des plantes contre les maladies fongiques caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active au moins un mélange d'un composé A, dérivé de l'acide phosphoreux choisi dans le groupe comprenant l'acide phosphoreux, ses sels alcalins et alcalino-terreux, les acides alcoyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) phosphoreux et leurs sels alcalins, alcalino-terreux et d'aluminium et de pyroxyfur. 35
- 2) - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le dérivé de l'acide phosphoreux est le phoséthyl-A1. 40
- 3) - Composition fungicide selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que les deux matières actives sont dans un rapport pondéral compris entre 0,01 et 200000 parties de composé A par partie de pyroxyfur. 45
- 4) - Composition fungicide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle est sous forme concentrée prête à l'emploi. 50
- 5) - Composition fungicide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle est sous forme d'un mélange extemporané.
- 6) - Procédé de protection des plantes contre les maladies fongiques caractérisé en ce qu'on applique une association d'un dérivé de l'acide phosphoreux choisi dans le groupe comprenant l'acide phosphoreux, ses sels alcalins et alcalino-terreux, les acides alcoyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) phosphoreux et leurs sels alcalins, alcalino-terreux et d'aluminium et de pyroxyfur. 55
- 7) - Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le dérivé de l'acide phosphoreux est le phoséthyl-A1.
- 8) - Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que les matières actives sont appliquées simultanément sous forme d'une composition selon les revendications 1 à 4.
- 9) - Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que les matières actives sont appliquées successivement. 60



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 86 42 0249

### DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	US-A-4 143 144 (H.K. TOBOL et al.) * Revendications 19,35 *		A 01 N 57/12 (A 01 N 57/12 A 01 N 43:40 )
-----			
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)			
A 01 N			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	28-01-1987	DECORTE D.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& membre de la même famille, document correspondant		

DE 86 FORM 1500 03/82

BEST AVAILABLE COPY